

© EPODOC / EPO

PN - JP60055054 A 19850329

PNFP - JP5013988B B 19930223

- JP1805755C C 19931126

TI - (A) THERMOPLASTIC RESIN COMPOSITION

AB - (A) PURPOSE: To provide the titled compsn. having improved compatibility and excellent resilience, resistance to chemicals and heat, etc., containing a polyamide elastomer, a polyester elastomer and an olefin copolymer contg. carboxyl or epoxy groups in a specified ratio. CONSTITUTION: A polyamide elastomer (A), a polyester elastomer (B) and an olefin copolymer (C) contg. carboxyl groups and/or epoxy groups are blended together in such a proportion as to give the weight ratio of A/B of 5/95-95/5 and C/(A+B) of 1/100-100/100. Examples of the polyamide elastomers are block copolymers having a hard segment composed of a polyamide component such as nylon 6, 66, 11 or 12 and a soft segment composed of a polyester component and/or a polyether component.

FI - C08L101/00; C08L21/00; C08L23/00; C08L23/00+LBZ; C08L23/08+LCT; C08L23/26+LCV; C08L23/00; C08L33/00+LHR; C08L33/02; C08L51/00; C08L51/00+LKN; C08L51/02; C08L51/06; C08L51/06; C08L67/00; C08L67/00+LNZ; C08L67/00+LPA; C08L67/00+LPB; C08L67/00+LPG; C08L67/02; C08L67/02+LNZ; C08L67/02; C08L7/00+LAY; C08L77/00; C08L77/00+LQR; C08L77/00+LQS; C08L77/00+LQT; C08L77/12+LQS; C08L77/12+LQU; C08L77/00

PA - (A) DAINIPPON INK & CHEMICALS

IN - (A) ISHIKAWA RIYOUICHI; MORI KAORU; ITOU MASAYUKI

AP - JP19830162639 19830906

PR - JP19830162639 19830906

DT - I

FT - 4J002/BB07Y; 4J002/BB08Y; 4J002/BB09Y; 4J002/BB14Y; 4J002/BB15Y; 4J002/BB17Y; 4J002/BB21Y; 4J002/BC07Y; 4J002/BC08Y; 4J002/BC09Y; 4J002/BN05Y; 4J002/CD19Y; 4J002/CF03W; 4J002/CF03X; 4J002/CF04X; 4J002/CF05X; 4J002/CF08X; 4J002/CF10X; 4J002/CF17X; 4J002/CF18W; 4J002/CF18X; 4J002/CH05W; 4J002/CL07W; 4J002/CL08W; 4J002/FD010; 4J002/FD020; 4J002/FD130; 4J002/GC00; 4J002/GC01; 4J002/GH01; 4J002/GJ01; 4J002/GJ02; 4J002/GM01; 4J002/GM02; 4J002/GM04; 4J002/GM05; 4J002/GN00; 4J002/GQ01; 4J002/GT00

IC - (A) C08L23/00; C08L51/06; C08L67/02; C08L77/00

⑪ 公開特許公報 (A) 昭60-55054

⑫ Int.Cl.⁴C 08 L 67/02
23/00
51/06
77/00

識別記号

序内整理番号

⑬ 公開 昭和60年(1985)3月29日

6911-4J
6609-4J
6746-4J
8416-4J

※審査請求 未請求 発明の数 1 (全 10 頁)

⑭ 発明の名称 热可塑性樹脂組成物

⑮ 特願 昭58-162639

⑯ 出願 昭58(1983)9月6日

⑰ 発明者 石川 良一 高石市羽衣3-2-3

⑰ 発明者 森 薫 和泉市鶴山台3-9-26-204

⑰ 発明者 伊藤 正之 大阪府南河内郡狭山町大野台3-6-21

⑰ 出願人 大日本インキ化学工業 東京都板橋区坂下3丁目35番58号
株式会社

⑰ 代理人 弁理士 高橋 勝利

最終頁に続く

明細書

1. 発明の名称

热可塑性樹脂組成物

2. 特許請求の範囲

ポリアミド系エラストマー(A)とポリエステル系エラストマー(B)とカルボキシル基および/又はエポキシ基含有オレフィン共重合体(C)とを、(A)/(B)=5/95~95/5、
(C)/(A)+(B)=1/100~100/100の重量比で配合してなることを特徴とする热可塑性樹脂組成物。

3. 発明の詳細な説明

本発明は、ポリアミド系エラストマーとポリエステル系エラストマーとを主成分とする相溶性の改善された耐薬品性、耐熱性、反発弹性、耐寒性、機械的性質等に優れる热可塑性樹脂組成物に関するものである。

ポリアミド系エラストマーは、耐薬品性、耐摩耗性、耐

屈曲性等の優れた热可塑性エラストマーとして各種のチューブ、ホース、スポーツシューズの底等の用途に注目されている。しかしながら反発弹性や耐寒性が十分でなく、用途が制限されている。

一方、ポリエステル系エラストマーは、反発弹性、耐熱性、耐寒性、耐摩耗性、耐屈曲性等の優れた热可塑性エラストマーとして各種チューブ、ホース、自動車部品等に幅広く使用されているが、耐油性、耐水性をはじめとする耐薬品性が悪く、これらの特性を要する用途には不向きである。

上記欠点を改良する目的でポリアミド系エラストマーとポリエステル系エラストマーとのブレンド組成物は数多く知られている。しかし、ポリアミド系エラストマーとポリエステル系エラストマーとは相溶性が不充分であり、それを単にブレンドしただけでは両エラストマーの有する

特徴が十分に発揮されないばかりか、成形品の外観仕上り不良や表面の摩耗離といった問題を有しており、ブレンド本来の目的を達しているとは言い難い。

本発明者等は銳意検討の結果、ポリアミド系エラストマーとポリエステル系エラストマーのブレンドに際して、更にカルボキシル基および/又はエポキシ基含有オレフイン共重合体を配合して成る組成物が、相溶性に優れ、ポリアミド系エラストマーの反発弹性や耐寒性と、ポリエステル系エラストマーの耐油性、耐燃水性をはじめとする耐药品性とを改善すると共に、耐寒性、機械的性質等に優れるなど、両エラストマーの有する特徴が十分に発揮された実用性の極めて高い組成物を見い出し、本発明を完成するに至つた。

すなわち本発明は、ポリアミド系エラストマー(A)とポリエステル系エラストマー(B)とカルボキシル基および/又は

-3-

きジアミンの重結合；カブロラクタム、ラウロラクタムの如き環状ラクタムの重合；アミノエナント酸、アミノノナン酸、アミノウンデカン酸の如きアミノカルボン酸の重結合、あるいは上記環状ラクタムとジカルボン酸とジアミンとの共重合等により得られるものであつてこれらの出発物質は個々に、又は混合して使用することができる。

ソフトセグメントであるポリエステル成分は、ポリアミド形成成分にも使用される前記ジカルボン酸又はそのエスチル形成誘導体と、一般式 $\text{HO} \leftarrow \text{CH}_2 \rightarrow_p \text{OH}$ (式中、pは2~12の整数を表わす)の脂肪族ジオール、1,4-ビス-(ヒドロキシメチル)-シクロヘキサン等の脂環式ジオールとの重結合により得られるものである。更にポリ-カブロラクトンのようなラクトン化化合物も使用できる。ここでも出発物質は個々に又は混合して使用できる。

又、ソフトセグメントであるポリエーテル成分は、出発

エポキシ基含有オレフイン共重合体(C)とを、(A)/(B)=5/95~95/5、(C)/(A)+(B)=1/100~100/100の重量比で配合してなることを特徴とする熱可塑性樹脂組成物を提供するものである。

本発明に使用されるポリアミド系エラストマーは、ナイロン-6、-66、-11及び-12等のポリアミド成分からなるハードセグメントと、ポリエステル成分および/又はポリエーテル成分のソフトセグメントをもつプロック共重合体である。

ハードセグメントであるポリアミド成分は、例えはテレフタル酸、イソフタル酸、シユウ酸、アジビン酸、セバシン酸、1,4-シクロヘキシルジカルボン酸の如きジカルボン酸と、エチレンジアミン、ベンタメチレンジアミン、ヘキサメチレンジアミン、デカメチレンジアミン、1,4-シクロヘキシルジアミン、ムーキシリレンジアミンの如

-4-

物質として一般式

$\text{H}_2\text{N} \leftarrow \text{CH}_2 \rightarrow_b \text{O} \leftarrow (\text{CH}_2)_p \text{O} \leftarrow_m \text{C}(\text{CH}_2)_a \text{O} \leftarrow_e (\text{CH}_2)_b \text{NH}_2$
(式中、n、l、a及びbは少なくとも2の整数、好ましくは2~4の整数、eは2~3の整数、mは0又は2~3の整数である。)で示されるジアミンが使用される。

例えは、一般式

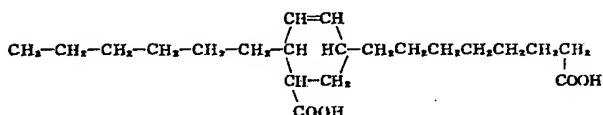
$\text{H}_2\text{N} \leftarrow (\text{CH}_2)_p \text{O} \leftarrow (\text{CH}_2)_q \text{O} \leftarrow_e (\text{CH}_2)_s \text{NH}_2$ (式中、eは2~3の整数、好ましくは6~30の整数である)のビス-(3-アミノプロピル)-ポリテトラヒドロフランの混合物、 $\text{H}_2\text{N} \leftarrow (\text{CH}_2)_p \text{O} \leftarrow (\text{CH}_2)_q \text{O} \leftarrow_e (\text{CH}_2)_s \text{NH}_2$ のビス-(3-アミノプロピル)-ポリブロビレンオキサイド等がある。更に、ポリ(エチレンオキサイド)グリコール、ポリ(ブロビレンオキサイド)グリコール、ポリ(テトラメチレンオキサイド)グリコールなどのポリエーテルグリコール、これらポリエーテルグリコール類の混合物も

-5-

-410-

-6-

しくは共重合物をも使用し得る。ここで使用されるジカルボン酸としては前記ポリアミド成分の原料として例示したジカルボン酸、3,6個の炭素原子を有する二量化脂肪酸、該二量化脂肪酸を主成分とする重合脂肪酸の混合物、



示される化合物等が挙げられる。

かかるポリアミド系エラストマーは、通常前記ポリアミド成分形成化合物と、前記ポリエステル成分形成化合物および／又は前記ポリエーテル成分形成化合物との従来公知の通常の縮合反応によつて製造される。好適な方法としては、例えばポリエステルポリアミドエラストマーは、予めハードセグメントであるポリアミドとソフトセグメントであるポリエステルとを溶融混合して得る方法、ポリエーテ

- 7 -

ミドエラストマー]等が好適なものとして挙げられる。

またポリエステル系エラストマーは、アルキレンテレフタレート単位を主体とする高融点ハードセグメントと脂肪族ポリエステルおよび／又は脂肪族ポリエーテルから成る低融点ソフトセグメントとのブロック共重合体である。

アルキレンテレフタレート単位を主体とする高融点ハーデセグメントとしては、テレフタル酸と、エチレングリコール、プロピレングリコール、テトラメチレングリコール、ペンタメチレングリコール、2,2-ジメチルトリメチレングリコール、ヘキサメチレングリコール、デカメチレングリコール等のアルキレングリコールとからなる単位を主体とするものが挙げられるが、場合によつてジカルボン酸としてイソフタル酸、1,5-ナフタレンジカルボン酸、2,6-ナフタレンジカルボン酸、ジフェニルジカルボン酸、ビス(p-カルボキシフェニル)メタン、4,4'-オース

- 9 -

ルポリアミドエラストマーは前記ポリアミド成分形成化合物とポリエーテルグリコール類を除く前記ポリエーテル成分形成化合物とを同時に重縮合して得る方法、ポリエーテルエステルポリアミドエラストマーは、前記ポリアミド成分形成化合物とポリエーテルグリコール類とその他の前記ポリエーテル成分形成化合物とを同時に重縮合して得る方法等が挙げられる。

かかるポリアミド系エラストマーは、ソフトセグメントであるポリエステルブロックおよび／又はポリエーテルブロックの占める割合が8～60重量%であるものが好ましい。

ポリアミド系エラストマーとしては、例えばGRILAMID®
ELY-1256 (スイス国エムス・ヘミイ社製ポリエーテ
ルポリアミドエラストマー)、ダイアミド® E41TL、
E48TL、E63TL [ダイセル物製ポリエーテルポリア

- 8 -

ルホニルジ安息香酸などの芳香族ジカルボン酸、炭素数2
～12の脂肪族ジカルボン酸、グリコールとしてp-キシ
リレングリコール、シクロヘキサンジメタノール等のジオ
ール、オキシ酸としてp-オキシ安息香酸、p-(β -ヒ
ドロキシエトキシ)安息香酸などを成分として少量含んで
いてもさしつかえない。

また、脂肪族ポリエステルおよび／又は脂肪族ポリエーテルから成る低融点ソフトセグメントとしては、ポリ(エチレンオキサイド)グリコール、ポリ(プロピレンオキサイド)グリコール、ポリ(テトラメチレンオキサイド)グリコールなどのポリエーテルグリコール、これらポリエーテルグリコール類の混合物もしくは共重合体、ポリエーカプロラクトン、炭素数2～12の脂肪族ジカルボン酸と炭素数2～10の脂肪族グリコールから製造されるポリエステル、例えばポリエチレンジベート、ポリテトラオキシ

—10—

ンアジペート、ポリエチレンセバケート、ポリネオベンチルセバケート、ポリテトラメチレンドデカネート、ポリテトラメチレンアセテート、ポリヘキサメチレンアセテートなど、また上記脂肪族ポリエステルと脂肪族ポリエーテルを組合せたポリエステルポリエーテル共重合体などが挙げられる。

かかるポリエステル系エラストマーは、低融点ソフトセグメントブロックの分子量が通常400～6000、好ましくは400～2000であり、該ソフトセグメントのポリエステル系エラストマー中に占める割合が通常5～80重量%、好ましくは20～70重量%である。

これらのポリエステル系エラストマーは、従来公知の通常の重縮合法によつて製造することができる。好適な方法としては、テレフタル酸またはそのジメチルエステル、アルキレングリコール及び低融点ソフトセグメント成分とを

-11-

中にイソシアネート基が2以上の化合物、トリレンジイソシアネートの二量体、ジフェニルメタン-4,4'-ジイソシアネートの二量体等のイソシアネート化合物や、 β , γ -エボキシプロピルエーテル、1,4-ビス(β , γ -エボキシプロポキシ)ブタン、1,6-ビス(エボキシエチル)-ヘキサン、2,2-ビス[β -(β , γ -エボキシプロポキシ)フェニル]プロパン、1-エボキシエチル-3,4-エボキシシクロヘキサン、1-(β , γ -エボキシプロポキシ)-2-ベンジルオキシエタン、1-(β , γ -エボキシプロポキシ)-2-エトキシエタン、1,4-ビス(β , γ -エボキシプロポキシ)ベンゼン等のジグリシジルエーテル化合物等を混合反応させることによる変性ポリエーテルエステルブロック共重合体及び変性ポリエステルエステルブロック共重合体を得る方法などがある。

ポリアミド系エラストマーとポリエステル系エラストマ

-13-

触媒の存在下に約150～250℃に加熱し、エステル化またはエステル交換反応を行い、次いで真空下に過剰のアルキレングリコールを除去しつつ重縮合を行うことにより、ポリエーテルエステルブロック共重合体を得る方法、あらかじめ調製した高融点ポリエステルセグメント形成プレポリマーおよび低融点重合体セグメント形成プレポリマーに、それらのプレポリマーの末端官能基と反応するテトラメチレンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート等の脂肪族ジイソシアネート；トリレン-2,4-ジイソシアネート、トリレン-2,6-ジイソシアネート、ジフェニルメタン-4,4'-ジイソシアネート、m-およびp-フェニレンジイソシアネート、ナフタレン-1,5-ジイソシアネート等の芳香族ジイソシアネート；ジシクロヘキシルメタンジイソシアネート等の脂環式ジイソシアネート；粗製ジフェニルメタンジイソシアネートの如き一分子

-12-

ーとの配合割合は目的とする物性によつても異なるがポリアミド系エラストマー5～95重量部に対しポリエステル系エラストマー95～5重量部である。ポリアミド系エラストマーの配合割合が5重量部より少ないと実質的にポリエステル系エラストマーと同等でありまたポリエステル系エラストマーの配合割合が5重量部より少ないと実質的にポリアミド系エラストマーと同等の物性しか得られないので、それぞれ好ましくない。

特に耐薬品性、耐摩耗性、耐屈曲性等の性質を損なわずに反発弹性や耐熱性の良い樹脂組成物を得るには、ポリアミド系エラストマー50～95重量部に対してポリエステル系エラストマーを50～5重量部の割合で配合するのがよく、また反発弹性、耐熱性、耐寒性、耐摩耗性、耐屈曲性等の性質を損なわずに耐油性、耐水性をはじめとする耐薬品性の良い樹脂組成物を得るために、ポリアミド系エ

-14-

ラストマー 5～50 重量部に対してポリエステル系エラストマーを 95～50 重量部の割合で配合するのが良い。

一方、本発明に於いて、ポリアミド系エラストマー及びポリエステル系エラストマーと混合するカルボキシル基含有オレフィン共重合体は、少なくとも 50 モル%、好適には 80 モル% の 1-オレフィン、例えばエチレン、プロピレン、ブテン-1、イソブテン、ベンゼン-1、ヘキセン-1、デセン-1、4-メチルブテン-1、4-メチルベンテン-1、ビニルシクロヘキサン、ステレン、β-メチルステレン、低級アルキル置換分で置換されたステレン又は類似物を含有すべきであり、また上記オレフィンの混合物を使用することもできる。好適にはエチレンとブテン-1 又はプロピレンから得られる共重合体が好ましく、市販されている製品として、例えばタフマー A 4085、タフマー A 4090、タフマ

-15-

酸が好ましい。好適な酸変性オレフィン共重合体としてはエチレン-ブテン-1-(無水)マレイン酸共重合体、エチレン-プロピレン-(無水)マレイン酸共重合体等を挙げることが出来る。

エポキシ基含有変性オレフィン共重合体は、 α 、 β -不飽和カルボン酸のグリシジルエステルと前記オレフィンとの直接の共重合やポリオレフィン及びポリオレフィン共重合体へグラフト共重合する等の公知の方法によつて製造される。

ここで用いる α 、 β -不飽和カルボン酸のグリシジルエステルとは、一般式 $\text{CH}_2=\text{C}(\text{R})-\text{C}(=\text{O})-\text{O}-\text{CH}(\text{R})-\text{CH}_2$

(式中、R₁は水素原子または低級アルキル基である。)

で示される 1 種又はそれ以上の混合物であり、例えばアクリル酸グリシジル、メタクリル酸グリシジル、エタクリル

- A 20090 等のタフマー A シリーズ〔エチレン-ブテン-1 共重合体、三井石油化学工業製品〕及びタフマー P 0280、タフマー P 0480、タフマー P 0680、タフマー P 0880 等のタフマー P シリーズ〔エチレン-プロピレン共重合体、三井石油化学工業製品〕が挙げられる。

上記カルボキシル基含有オレフィン共重合体は、 α 、 β -不飽和カルボン酸モノマーと上記オレフィンとの直接の共重合やポリオレフィン及びポリオレフィン共重合体へグラフト共重合する等公知の方法によつて製造される。ここで用いる酸成分としては、例えばアクリル酸、メタアクリル酸、メタクリル酸、イタコン酸、(無水)マレイン酸、フマル酸及び上記カルボン酸のモノエステル等を例示でき、好適にはアクリル酸、メタクリル酸及び(無水)マレイン酸を挙げることができる。なかでも特に(無水)マレイン

-16-

酸グリシジル等が挙げられ、なかでもメタクリル酸グリシジルが好適に使用される。

このようなカルボキシル基及び/又はエポキシ基含有オレフィン共重合体は、それら官能基を有するモノマーを構成成分として 0.1～20 重量% 含有することが重要であり、好適には 0.5～10 重量% の範囲である。

上記オレフィン共重合体の添加量は、前記ポリアミド系およびポリエステル系エラストマーの総量 100 重量部に対して 1～100 重量部、好適には 3～50 重量部である。該オレフィン共重合体の添加量が 100 重量部よりも多い場合には得られる成形品の機械的強度、熱的性質及成形加工性等が低下するなどして好ましくない。また 1 重量部よりも少ない場合には本発明の効果が少なく、本発明を達成することが難しい。

又、本発明の熱可塑性組成物に配合されるポリアミド系

-17-

-413-

-18-

エラストマーとポリエステル系エラストマーの親和性および機械的性質をより高めるためにエポキシ化合物を添加することも有効である。エポキシ化合物としては分子内に1個又は2個のエポキシ基を有するものであり、 β , γ -エポキシプロピルエーテル、1, 4-ビス(β , γ -エポキシプロポキシ)ブタン、1, 6-ビス(エポキシエチル)ヘキサン、2, 2-ビス[β -(β , γ -エポキシプロポキシ)フェニル]プロパン、1-エポキシエチル-3, 4-エポキシシクロヘキサン、1-(β , γ -エポキシプロポキシ)-2-ベンジルオキシエタン、1-(β , γ -エポキシプロポキシ)2-エトキシエタン、1, 4-ビス(β , γ -エポキシプロポキシ)ベンゼンなどが挙げられる。

更に本発明の熱可塑性樹脂組成物は、必要に応じて無機及び/又は有機の充填剤を添加し、剛性等の向上をはかることが出来る。好適な充填剤としては、ガラス纖維、炭素

-19-

ツブリング剤、着色剤、滑剤、耐熱安定剤、耐候性安定剤、発泡剤、防錆剤、難燃剤、三酸化アンチモン等の難燃剤等を添加してもよい。

更に、同様に必要に応じて下記の如き重合体を混合して使用できる。これら重合体としてはエチレン、ブチレン、ペンテン、ブタジエン、イソブレン、クロロブレン、ステレン、 β -メチルステレン、酢酸ビニル、塩化ビニル、アクリル酸エステル、メタクリル酸エステル、(メタ)アクリロニトリルなどの単量体の単独重合体または共重合体、ポリウレタン、ポリアミド、ポリエステル、ポリアセタール、ポリカーボネート、ポリサルホン、ポリアリルサルホン、ポリエーテルサルホン、ポリアーリレート、ポリフェニレンオキシド、ポリフェニレンサルファイト、ポリエーテルエーテルケトン、ポリイミド、ポリアミドイミド、シリコーン樹脂、フェノキシ樹脂、フッ素樹脂、ポリアリ-

酸維、金属纖維、アラミド纖維、チタン酸カリウム、アスベスト、炭化ケイ素、セラミック、窒化ケイ素、硫酸バリウム、硫酸カルシウム、カオリン、クレー、パイロフライイト、ペントナイト、セリサイト、ゼオライト、マイカ、雲母、ネフエリンシナイト、タルク、アタルバルジヤイト、ウオラストナイト、PMF、フェライト、硅酸カルシウム、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、ドロマイト、三酸化アンモン、酸化亜鉛、酸化チタン、酸化マグネシウム、酸化鉄、二酸化モリブデン、黒鉛、石こう、ガラスビーズ、ガラスパウダー、ガラスバルーン、石英、石英ガラス、などの強化充填剤を挙げることができる。

又、本発明の熱可塑性樹脂組成物には、芳香族ヒドロキシ誘導体、例えば2-エチルヘキシル- α -ヒドロキシベンゾエート、スルファン酸アミド、例えばベンゼンスルファンプチルアミドなどの可塑剤か、他に少量の離型剤、カ

-20-

ルエーテルなどの単独重合体、ランダム共重合体またはブロツク共重合体、グラフト共重合体等を挙げることができる。

本発明の熱可塑性樹脂組成物の調製は種々の公知の方法で可能である。例えば、原料を予めタンブラー又はヘンセルミキサーのような混合機で均一に混合した後、一軸又は二軸の押出機等に供給して溶融混練した後、ペレットとして調製する方法がある。

本発明の熱可塑性樹脂組成物は、その優れた特性により種々の用途に利用でき、その例としては、チューブ、ホース、パイプ、ロッド、フィルム、シート、電線被覆、ワイヤー被覆、光ファイバー被覆、各種プラン類、魚網、ネット、ホットメルト接着剤、コンベアベルト、Vベルト、ゴルフ・野球・サッカー・陸上競技等のスポーツシューズ底、スキー靴ギアカム軸受ペアリング、バッキング、ガスケット

-21-

-414-

-22-

ト、Oリング、ファスナー、バルブ、ジョイント、クリップ、キヤスター、ローラー、スイッチケース、クリップ、時計バンド、エンブレム、バトミントンのシャトルコック、テニスラケット部品、ガソリンタンク、ペローズ、フロート、球技用ボール、漁業用ブイ、タンク内面のコート、その他各種自動車部品、帽子・電気機器部品、精密機械部品等があり、さらに粉体塗料、溶液型の接着剤、塗料等としても使用できる。

以下に、本発明を実施例により具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例のみに限定されるものではない。尚、例中の部は重量部を意味する。

参考例1(変性ポリエステルエステルプロック共重合体の合成)

(A)ジメチルテレフタレート194部及び1,4-ブタンジオール135部を反応容器に入れ、150℃に加熱して

-23-

MBT-1 70部、MBA-1 30部、フレーク状ジフェニルメタン-4,4'-ジイソシアネート(MDI)10.3部を予め均一に混合した。これをシリンドー温度220℃に設定された50%同方向回転二軸押出機に供給し、2分間の滞留時間となる速度で連続的に混練し、変性ポリエステルエステルプロック共重合体ペレットを得た。これを共重合体(I)と称す。

参考例2(カルボキシル基含有オレフィン共重合体の製造)

エチレン-1-ブテン-1共重合体(タフマーA4090)100重量部、1,3-ビス(tert-1-ブチルバーオキシプロピル)ベンゼン0.5重量部及び無水マレイン酸1重量部を均一に混合した。次いでシリンドー温度220℃に設定した押出機で混練し、ペレット化を行ない、カルボキシル基含有オレフィン共重合体を得た。赤外スペクトルにて無水マレイン酸のグラフト量を測定した所、このオレフィ

-25-

均一溶液とした。この溶液を窒素気流下で攪拌しながら触媒としてテトライソプロピルチタノート0.04部を添加した。その後エステル交換反応が始まり、副生メタノールが留出した。系内の温度を徐々に昇温し、220℃付近でメタノールの留出がほとんど停止した後、系内を徐々に真空にして縮合を進めた。250℃、10mmHgで2時間反応を行い、生成ポリマーを取り出し、冷却、固化後、粉碎した。生成ポリマーの水酸基価は17.3、酸価は0.4、極限粘土[%]は0.39であつた。これをMBT-1と称す。

(B)アジピン酸146部、1,4-ブタンジオール114部を反応容器に入れ、140℃に加熱して均一溶液にした。以後は上記MBT-1の合成と全く同様に合成して、ポリマーを生成させた。生成ポリマーの水酸基価は17.3、酸価は0.4、極限粘土[%]は0.29であつた。これをMBA-1と称す。

-24-

ン共重合体はエチレン-1-ブテン-1共重合体100重量部に対して0.75重量部の無水マレイン酸がグラフトしていることが確認された。これを共重合体(II)と称す。

参考例3(エポキシ基含有オレフィン共重合体の製造)

エチレン-1-ブテン-1共重合体(タフマーA4090)100重量部、ジクミルバーオキサイド0.5重量部及びメタクリル酸グリシルエーテル2重量部を均一に混合した。次いでシリンドー温度200℃に設定した2軸押出機で混練し、ペレット化を行ない、エポキシ基含有オレフィン共重合体を得た。塩酸-メチルエチルケトン溶液によりメタクリル酸グリシルエーテルのグラフト量を測定した所、このオレフィン共重合体はエチレン-1-ブテン-1共重合体100重量部に対して1.25重量部のメタクリル酸グリシルエーテルがグラフトしていることが判明した。これを共重合体(III)と称す。

-26-

実施例1～10および比較例1～4

ポリアミド系エラストマー（エムス・ヘミー社製ポリエーテルポリアミドエラストマー、GRILAMID® ELY-1256）、ポリエステル系エラストマー〔東洋紡績（株）製ペルブレン® P-150B〕、参考例1で得られた共重合体（I）、参考例2で得られた共重合体（II）および参考例3で得られた共重合体（III）を第1表に示した割合で配合したものを、40%押出機を用いて220℃で混練し、ペレット化した。そのペレットを射出成形機で成形してテストピースとし、相溶性試験、引張試験、耐熱水性試験、耐熱性試験を行つた。結果を第1表にまとめて示す。

第1表の結果から明らかな様に、本発明の熱可塑性樹脂組成物は特に相溶性が良好であり、その他の物性にも優れるものであつた。

尚、各試験は以下の如く行つた。

-27-

(1) 相溶性試験

○試験法-1：厚さ3mmのテストピースを繰り返し24回

折り曲げて、折り目の状態を観察評価する。

○：層剥離なし ×：層剥離あり

○試験法-2：JIS K-5400に準じて、テストピース表面のはば中央に、直交する縦横11本ずつの平行線を1mmの間隔で引いて1cm²の中に100個のまくらができるように基盤目状の切り傷をつけ、その上にセロハンテープを密着させ、一気にはがし、テストピース表面の層剥離の状態を観察し、剥離されなかつたまくらの数を表示する。

(2) 引張試験：JIS K-6301に準ずる。

(3) 耐熱水性試験：100℃で20日間熱水中に浸漬した後、100℃で2時間乾燥したテストピースの引張破断強度保持率を測定する。

-28-

(4) 耐熱性試験：120℃で60日間放置したテストピース

の引張破断強度保持率を測定する。

第 1 種

	実施例		比較例		実施例		比較例		実施例		比較例			
	1	2	1	3	4	5	6	2	7	8	3	9	10	4
GRILAMID [®] ELY-1256 (部)	70			50					50			50		
ペルブレン [®] P-150 B (部)	30			50								70		
共重合体 (I) (部)										50				
共重合体 (II) (部)	20			5	20	30			20			20		
共重合体 (III) (部)	20						20			20			20	
相溶性試験	試験法-1 100/100	○	×	○	○	○	×	○	○	×	○	○	×	
	試験法-2 100/100	100/100	70/100	95/100	100/100	100/100	100/100	55/100	100/100	65/100	100/100	100/100	65/100	
引張試験 (Kg/mm ²)	破断強度 4.00	4.00	3.60	3.80	3.90	4.10	3.70	3.80	3.80	3.60	3.90	4.20	3.80	
	破断伸長 (%)	4.20	4.00	3.20	4.00	3.90	4.60	4.00	3.10	4.40	4.30	3.50	4.60	4.90
耐熱水性試験 (%)	95	98	93	90	92	96	87	93	97	91	88	94	77	
耐熱性試験 (%)	86	90	78	72	80	78	84	73	78	82	68	78	81	70

第1頁の続き

⑤Int.Cl. ⁴	識別記号	庁内整理番号
//(C 08 L 67/02 77:00 23:00)		8416-4J
(C 08 L 67/02 77:00 51:06)		
(C 08 L 77/00 67:02 23:00)		
(C 08 L 77/00 67:02 51:06)		